

Dialog(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010963453

WPI Acc No: 1996-460402/199646

XRAM Acc No: C96-144276

XRPX Acc No: N96-388090

Recording medium for image forming using ink jet - comprises substrate with covering layer, which contains pigment, binder and cationic substance having specified surface activity, and which has under-gone glossing process giving excellent sharpness and high gloss

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8230311	A	19960910	JP 9537910	A	19950227	199646 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9537910 A 19950227

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8230311	A		11	B41M-005/00	

Abstract (Basic): JP 8230311 A

Medium comprises a substrate bearing the covering layer, which comprises mainly pigment(s) and binder(s) and has undergone glossing procedure. The covering layer contains at least cationic substance having surface activity with mol.wt. of at most 1000 and high polymeric substance having mol.wt. of at least 2000.

Also claimed is the process for recording image, in which the ink contg. water soluble dye with an anionic gp. is affixed to the medium claimed above.

USE - The medium and process is useful for recording utilising ink-jet.

ADVANTAGE - The medium and process provides ink-jet recording to give the recorded image having high density, excellent sharpness and high gloss, with excellent durability against water without unevenness in solid area.

Dwg.0/0

Title Terms: RECORD; MEDIUM; IMAGE; FORMING; INK; JET; COMPRISE; SUBSTRATE; COVER; LAYER; CONTAIN; PIGMENT; BIND; CATION; SUBSTANCE; SPECIFIED; SURFACE; ACTIVE; GLOSS; PROCESS; SHARP; HIGH; GLOSS

Derwent Class: A89; G05; P73; P75; T04

International Patent Class (Main): B41M-005/00

International Patent Class (Additional): B32B-027/10; B32B-027/18;

B32B-027/20; B41J-002/01; B41J-002/21; D21H-019/36

File Segment: CPI; EPI; EngPI

?

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-230311

(43)公開日 平成8年(1996)9月10日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B E
B 3 2 B 27/10 27/18 27/20			B 3 2 B 27/10 27/18 27/20	Z A
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平7-37910	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成7年(1995)2月27日	(72)発明者	廣瀬 みふね 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者	坂木 守 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 記録媒体および画像形成方法

(57)【要約】

【構成】 顔料およびバインダーを主体とし表面に光沢処理が施された被覆層を基材上に有しており、少なくとも被覆層に界面活性能を有する分子量1000以下のカチオン性物質および分子量2000以上の高分子物質を含む記録媒体に対し、少なくともアニオン性基を有する水溶性染料を含有するインクを付与し、記録画像を形成する。

【効果】 光学濃度が高く、高品位・高精細な画像の形成が可能であるばかりでなく、耐水性に優れた記録画像の形成が可能であり、さらに、ベタ部の不均一といった問題を発生しないピクトリアルで高品位な画像を形成するのに適した、銀塩写真に匹敵するだけの表面に高光沢を有する記録画像の形成が可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、顔料およびバインダーを主体とし表面に光沢処理が施された被覆層を有してなる記録媒体であって、少なくとも被覆層に界面活性能を有する分子量1000以下のカチオン性物質および分子量2000以上の高分子物質を含む記録媒体。

【請求項2】 表面の75度鏡面光沢度が45%以上である請求項1記載の記録媒体。

【請求項3】 前記光沢処理がキャスト法による処理である請求項1または2記載の記録媒体。

【請求項4】 前記高分子物質の分子量が2000以上10000以下である請求項1ないし3のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項5】 前記高分子物質が、カチオン性物質である請求項1ないし4のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項6】 前記顔料が、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物および塩基性炭酸マグネシウムから選択される請求項1ないし5のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項7】 前記基材が繊維物質および填料からなるシート材である請求項1ないし6のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項8】 前記カチオン性物質および前記高分子物質の合計成分量が、0.05～7g/m²である請求項1ないし7のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項9】 前記カチオン性物質および前記高分子物質の成分量が100:1～1:100である請求項1ないし8のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項10】 請求項1ないし9のいずれかに記載の記録媒体に対し、少なくともアニオン性基を有する水溶性染料を含有するインクを付与し、記録画像を形成する画像形成方法。

【請求項11】 前記インク付与を、インク小滴を記録信号に従って記録ヘッドのオリフィスから吐出させて行う請求項10記載の画像形成方法。

【請求項12】 前記インクの吐出を熱エネルギーの作用によって行う請求項11記載の画像形成方法。

【請求項13】 前記インクが、さらにアニオン性化合物を含有する請求項10ないし12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 インク吐出を、複数の吐出口から行う請求項10ないし13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 1つの吐出口から吐出されるインクは、シアン、マゼンタ、イエローおよびブラックの4色のうちのいずれかである請求項10ないし14のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、記録媒体、特にインクジェット記録方法に用いる記録媒体およびその記録媒体

を使用する画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、インクジェット記録方法を用いて画像を形成する記録媒体としては、特公平3-26665号公報に記載されているように、基紙上に微粉シリカとポリビニルアルコールのような水溶性バインダーを含む塗工層を設けた記録紙や、特公平5-36237号公報に記載されているように、合成紙等の不透明基材上に水溶性樹脂を主体とする皮膜を形成した光沢紙が用いられてきた。また、特開昭63-265680号公報には、シリカとバインダーを主体とする塗工層をキャスト法により設けたインクジェット記録用のキャストコート紙が記載されている。

【0003】 近年、記録の高速化、多色化などインクジェット記録装置の性能の向上に伴い、インクジェット用記録媒体に対しても、より高度で広範な特性が要求されるようになってきた。すなわち、(1)インクの吸収能力が高くインクの乾燥が早いこと、(2)ドットの光学濃度が高くドット周辺がぼけないこと、(3)ドット形状が真円に近く、その周辺が滑らかであること、(4)ベタ印字部に濃淡ムラがなく、均一性に優れていること、(5)異色のインクが隣り合って印字されても、境界が鮮明であり、にじみを発生しないこと、さらには(6)画像の耐水性、耐光性等が良好であり、画像が長期保存に安定で変質しないことなどの特性が要求される。

【0004】 また、インクジェット記録方法を用いて、表面に高光沢を有する画像を形成することに対する要求もあり、表面光沢を有する記録シート(光沢紙)も必要とされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 それに対して、特公平3-26665号公報に記載のコート紙は、表面がマット調であって光沢がない。一方、特公平5-36237号公報に記載の光沢紙は高光沢、高濃度の画像が形成可能である。しかしながら、表面が親水性の樹脂被膜であるために、表面に付着したインクの乾燥および定着が遅く、印字部がいつまでもべたついて、連続記録に支障がある。また、インクの吸収速度が遅いため、ベタ印字部に濃淡ムラを発生したり、インク受容層が水溶性であるために、画像の耐水性にかけるといった問題点がある。

【0006】 特開昭63-265680号公報に記載のインクジェット用のキャストコート紙は、インクの乾燥、定着性の面では良好であるが、画像の耐水性、境界にじみ、ベタ部の均一性の面で問題がある。

【0007】 特に、表面光沢性を有する記録シートを用いた画像形成方法における顕著な問題である、ベタ均一性の不良、境界にじみの問題に関して、従来、記録シートの方から改良する試みは成されてきたが、実用上十分な記録シートは得られておらず、また、インクおよび記

録シートという2つの側面からのこれら問題に対する解決の検討は、ほとんどなされていなかった。

【0008】そこで本発明の目的は、上記した諸要求特性をバランス良く同時に満足する記録媒体および画像形成方法を提供することにある。特に、濃度が高く、高解像度で、高光沢な記録画像を形成するのに適して、しかも画像の耐水性が良好な記録媒体および画像形成方法を提供することにある。また、ベタ部の不均一といった問題を発生しないピクトリアルで高品位な画像を形成するのに適した記録媒体および画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材上に、顔料およびバインダーを主体とし表面に光沢処理が施された被覆層を有してなる記録媒体であって、少なくとも被覆層に界面活性性能を有する分子量1000以下のカチオン性物質および分子量2000以上の高分子物質を含む記録媒体、ならびに上記の記録媒体に対し、少なくともアニオン性基を有する水溶性染料を含有するインクを付与し、記録画像を形成する画像形成方法を提供する。

【0010】

【作用】本発明者らは、インクジェット記録方法を用いる記録媒体であって銀塩写真に匹敵するような表面に高光沢を有するものについて検討を行う中で、前記の要求性能を満足する画像を形成するためには、以下の(i)および(ii)の構成が必須であることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0011】(i)顔料およびバインダーを主体として形成される表面を光沢処理した被覆層を基材上に設けること。

【0012】(ii)少なくとも被覆層に分子量1000以下の界面活性性能を有するカチオン性物質および分子量2000以上の高分子物質を含むこと。

【0013】上記の(i)は、高画像濃度、高光沢度、高速インク定着、耐水性を達成するために必須の構成である。また、特公平5-36237号公報のタイプの光沢紙と比較すると、記録媒体自体のインク吸収性が高いため、ベタ均一性、境界にじみ等の画像品位も、それによって向上する。それでもなお、記録密度が高くなると、画像品位の面で未だ不十分である。そこで、上記の(ii)は、画像の耐水性および画像品位、特にベタ均一性を向上させるために必須の構成である。

【0014】本発明では、上述した界面活性性能を有する分子量1000以下のカチオン性物質と分子量2000以上の高分子物質と記録液が記録紙上あるいは記録紙に浸透したところで混合することから、反応の第1段階として記録紙中に含まれている低分子カチオン性物質と記録液に使用している色材がイオンの相互作用により会合を起こし、瞬間的に溶液相からの分離を起こす。

【0015】次に、反応の第2段階として、上述した染

料と低分子カチオン性物質の会合体が記録紙中に含まれる分子量2000以上の高分子物質により吸着されるために、会合で生じた染料の凝集体のサイズがさらに大きくなり、記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくなる。その結果、固液分離した液体部分のみが記録紙中に浸透することになり、印字品位と定着性の両立が達成される。

【0016】同時に、上述したようなメカニズムにより生成した低分子カチオンとアニオン性染料と分子量2000以上の高分子物質とで形成される凝集体は、粘性が非常に大きくなり、液媒体の動きとともに移動することがないことから、前述したフルカラーの画像形成時のように隣接したドットが異色のインクで形成されていたとしても、互いに混じり合うようなことはなく、ブリーディングも起こさない。また、上記凝集体は、本質的に水不溶性であり、形成された画像の耐水性は完全なものとなる。また、ポリマーの遮蔽効果により、形成された画像の耐光堅牢性も向上するという効果も有する。

【0017】さらに、低分子カチオン性物質が界面活性性能を有するため、インクが浸透しやすく、短時間に多量のインクを吸収でき、ベタ均一性が向上する。

【0018】また、本発明で言う表面光沢性記録媒体とは、少なくとも一方の面の75度鏡面光沢が45%以上のものである。ここで言う75度鏡面光沢とは、JIS-Z-8741に基づいて測定された値である。

【0019】また、銀塩写真並みの表面光沢を有する画像を形成する場合には、75度鏡面光沢は65%以上であることが望ましく、さらに、20度鏡面光沢が20%以上であることが必要である。

【0020】次に、好ましい実施態様の1例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。

【0021】本発明で使用する記録媒体は、基材および基材上に設けられた被覆層よりなることを第1の特徴としており、被覆層は主として顔料およびバインダーで構成される。

【0022】顔料の例としては、シリカ、アルミナ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、タルク、クレイ、ハイドロタルサイト、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛などの無機顔料、ならびにポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリレートなどのプラスチックピグメントなどが挙げられる。高濃度、高解像度の画像を形成するには、上記のうち、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、塩基性炭酸マグネシウムの群の中の一つ以上を含むことが好ましい。

【0023】バインダーとしては、ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、アクリル樹脂、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性樹脂や、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの重合体または共重合体等のアク

5

リル系重合体ラテックス、カルボキシル変性共役ジエン系共重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル系共重合体などのビニル系共重合体ラテックスなどを挙げることができ、これらは、それぞれ単独で用いてもよい、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】また本発明においては、さらに必要に応じて、被覆層が、メラミン樹脂、グリオキザール、イソシアネート等の架橋剤や、界面活性剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、分散剤、粘度調整剤、pH調整剤、防カビ剤、可塑剤などを含んでもよい。

【0025】顔料とバインダーとの好ましい比率は、重量比で、10/1~1/2の範囲内である。

【0026】基材は、LBKP、NBKP等に代表される化学パルプ、サイズ剤、填料を主体とし、その他の抄紙助剤を必要に応じて用い、常法により抄紙されたものが使用可能である。使用されるパルプ材としては、機械パルプや古紙再生パルプを併用しても良く、また、これらを主体とするものであってもよい。サイズ剤としては、ロジンサイズ、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、石油樹脂系サイズ、エピクロロヒドリン、アクリルアミド等が挙げられる。填料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化チタン等が挙げられる。また、ポリエチレンテレフタレート、ジアセテート、トリアセテート、セロハン、セルロイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリビニルクロライド、ポリビニリデンクロライド、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのプラスチックからなるフィルムもしくは板などを使用することができる。

【0027】さらに、本発明の記録媒体は、被覆層および/または基材中に(a)分子量1000以下の界面活性性能を有するカチオン性物質、および(b)分子量2000以上の高分子物質、を含むことを第2の特徴とする。

【0028】上記の(a)および(b)の条件の目的とするところは前述の通りであり、分子量1000以下の界面活性性能を有するカチオン性物質とインクに含有されるアニオン性基を少なくとも含有する水溶性染料が、イオンの相互作用により会合体を形成する。この会合体形成反応速度はきわめて速い必要がある。

【0029】このような成分(a)の分子量1000以下の界面活性性能を有するカチオン性物質の具体的な例としては、1級、2級または3級アミン塩型化合物：具体的にはラウリルアミン、ヤシアミン、ステアリルアミン、ロジンアミン等の塩酸塩や酢酸塩等；第4級アンモニウム塩型の化合物：具体的にはラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム等；ピリジニウム塩型化合物：具体的にはセチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド等；イミダゾリン型カチ

6

オン性化合物：具体的には2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン等；高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物：具体的にはジヒドロキシエチルステアリルアミン等、などがある。

【0030】さらに、本発明の記録媒体においては、あるpH領域においてカチオン性を有する両性界面活性剤が使用できる。具体的には、アミノ酸型両性界面活性剤； $R-NH-CH_2-CH_2-COOH$ 型化合物；ベタイン型化合物：具体的にはステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等のカルボン酸塩型両性界面活性剤の他、硫酸エステル型、スルホン酸型、リン酸エステル型等の両性界面活性剤等がある。もちろんこれら両性界面活性剤を使用する場合には、それらの等電点以下となるように記録紙のpHを調整するか、記録媒体上で記録液と混合した場合にその等電点以下となるようにpHを調整するかのいずれかの方法をとる必要がある。上記のような界面活性性能をもつカチオン性物質は染料との反応も早く、ベタ均一性および画像のシャープネス向上に寄与する。

【0031】以上、界面活性性能のある低分子カチオン性物質の例を挙げたが、本発明で使用する化合物は必ずしもこれらに限定されないことは言うまでもない。また(b)の分子量2000以上の高分子物質の目的については、やはり上述した通りであり、記録紙とインク液の反応の第2段階として、上述した染料と低分子カチオン性物質の会合体を分子中に吸着せしめ、会合で生じた染料の凝集体のサイズをさらに大きくし、記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくすることにより、固液分離した液体部分のみを記録紙中に浸透させることで、印字品位と定着性の両立を達成することにある。

【0032】(b)の化合物の具体例としては、ノニオン性の水溶性高分子であるポリアクリルアミド；ポリビニルピロリドン；水溶性セルロース：具体的にはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなど；ポリビニルメチルエーテル；ポリビニルアセタール；ポリビニルアルコール等が挙げられるが、これらに限定されないことは言うまでもないことである。これらの高分子物質の分子量が2000以上であれば、本発明を実施する際にその効果は十分であるが、より好適な高分子物質の分子量は、2000~10000である。分子量がその範囲である高分子物質を用いると、画像濃度が高くなり好ましい。

【0033】また、上記高分子物質は、カチオン性高分子物質であることが好ましい。これらのカチオン性物質としては、例えば、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミンスルホン酸塩、ポリビニルアミン塩酸塩、キト酸酢酸塩などを挙げることができる。また、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルア

ミノエチルメタアクリレート、メチルエチルアミノエチルアクリレート、メチルエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン、メチルエチルアミノスチレンなどのカチオン性基を有するモノマーの単独または他のものとの共重合体、およびその四級化合物等；側鎖に1～3級アミンないし4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独または他のものとの共重合体等も使用可能である。

【0034】また、前記のバインダー樹脂の一部をカチオン化してもよい。具体的には、ビニルピロリドンとアミノアルキルアクリレート4級塩との共重合体、アクリルアמידとアミノメチルアクリルアמיד4級塩との共重合体等を挙げることができる。ただし、これらの化合物に限定されないことは言うまでもない。

【0035】さらに、上述した高分子物質およびカチオン性の高分子物質は水溶性であることが望ましいが、ラテックスやエマルションのような分散体であってもかまわない。

【0036】記録紙中に含有されるこれらの成分の量としては、 $0.05 \sim 7 \text{ g/m}^2$ が好適な範囲である。 0.05 g/m^2 未満であると、耐水性が不十分であると同時に、ベタ均一性に対する改善効果が十分に得られない。 7 g/m^2 より多いと、耐光性が悪くなる可能性がある。さらに好ましい範囲は $0.3 \sim 3 \text{ g/m}^2$ であるが、各々使用する物質の組み合わせにより、最適範囲を決定する必要がある。また、成分(a)および(b)の比率は、重量比で $100:1 \sim 1:100$ が好ましい。 $100:1$ より成分(a)が多いと、耐水性が不十分になる恐れがあり、また $1:100$ より成分(b)の量が多いと画像濃度が低く、ベタ均一性が悪くなる。成分(a)と(b)の最も好ましい比率は、 $2:1 \sim 1:10$ である。

【0037】次に、前記記録媒体中に含まれるその他の成分について述べる。前記記録媒体に、前述した(a)および(b)の成分の他に必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、酸化防止剤等の添加剤を配合してもかまわない。

【0038】本発明で使用する記録媒体を作成するに当たっては、まず前記顔料、バインダー、(a)分子量1000以下の界面活性性能を有するカチオン性物質、および(b)分子量2000以上の高分子物質を、必要により他の添加剤と共に、水、アルコールその他の適当な(有機)溶媒に溶解または分散して、被覆層形成用塗工液を調製する。被覆層は、基材上に前記の材料を用いて、1層もしくは2層以上設けられる。

【0039】得られた被覆層形成用塗工液を、例えば、ロールコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ゲートロールコーター法、バーコーター法、サイズプレス法、スプレーコート法、グラビアコーター法、カーテンコーター法などにより基材表面に塗工す

る。複数の塗工層を設ける場合には、第1層を上記の方法で塗工し、常法により乾燥した後に、その第1層上に上記の塗工液を塗布する。塗工量は、乾燥重量で $3 \sim 4 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

【0040】本発明においては、このようにして被覆層形成用塗工液を基材表面に塗工した後、キャスト法によって仕上げる。

【0041】キャスト法としては、例えば、鏡面を有する加熱仕上げ面に、湿潤塗工層を圧着して光沢仕上げを行うウェットキャスト法；湿潤塗工層を一旦乾燥した後、再湿潤により可塑化して、鏡面を有する加熱仕上げ面に圧着し、光沢仕上げを行うリウェットキャスト法；湿潤塗工面をゲル状態にして鏡面を有する加熱仕上げ面に圧着するゲルキャスト法などを用いることができる。記録媒体表面を光沢仕上げする方法は、キャスト法が最も好ましいが、その他の方式を用いてもよい。

【0042】また、被覆層だけでなく、基材中に、上記(a)分子量1000以下の界面活性性能を有するカチオン性物質および(b)分子量2000以上の高分子物質を含有させても良い。それらを基材中にも含浸させることにより、耐水性が改善されて好適である。基材中に含有させる場合、基材に含浸させる方法や基材の表面に塗布する方法は、状況に応じて適宜選択する。

【0043】次に、本発明の画像形成方法について説明する。

【0044】本発明の画像形成方法は、前述したような記録紙を用いる点で最も特徴的であるが、記録液としてアニオン性基を含有する水溶性染料を含有するものを用いることが好ましい。本発明で使用する記録インクは、このアニオン性基を含有する水溶性染料、水、水溶性有機溶剤およびその他の成分(例えば粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等)からなる。

【0045】本発明で使用するアニオン性基を含有する水溶性染料としては、カラーインデックス(COLOR INDEX)に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料および/または反応性染料であれば特に限定はない。また、カラーインデックスに記載されていないものであっても、スルホン基やカルボキシル基等のアニオン性基を有するものであれば特に制限はない。ここで言う水溶性染料の中には、溶解度がpH依存性であるものも当然含まれる。このような水溶性染料の含有量は、液媒体成分の種類やインクに要求される特性等に基づいて決定されるが、従来のインクでは約 $0.1 \sim 20$ 重量%で使用されるのが一般的であり、本発明においてもこの割合と同様とすることが好ましい。

【0046】記録液に使用する水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリ

コール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルスルホキシド等がある。

【0047】上記水溶性の有機溶剤の含有量について特に制限はないが、好ましくは1~50重量%、さらに好ましくは2~30重量%とする。この他、必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤、蒸発促進剤等を添加してもかまわない。界面活性剤の選択は、液体の浸透性を調整する上で特に重要である。また、記録液の好適な物性としては、25℃付近で以下のようなものである。まず、pHは3~12、表面張力は10~60dyn/cm、より好ましくは、10~40dyn/cm、粘度は1~30cpsである。また、さらに本発明を一層効果的に実施するために、インクに対して、これまで説明した成分の他にアニオン性の界面活性剤あるいはアニオン性の高分子物質を添加してもよい。さらに、前記両性界面活性剤を、その等電点以上のpHに調整して使用しても良い。アニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、リン酸エステル型等の一般的なものが問題なく使用できる。また、アニオン性高分子の例としては、アルカリ可溶型の樹脂、具体的にはポリアクリル酸ソーダや高分子の一部にアクリル酸を共重合したもの等を挙げることができるが、もちろんこれらに限定されない。

【0048】本発明の画像形成方法は一般的な記録方式に適用できるが、特にインクジェット記録方式に好適である。本発明の適用されるインクジェット記録方法は、インクをノズルより効果的に離脱させて、射程体である記録媒体にインクを付与し得る方式であればいかなる方式でもよいが、特に、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式に対して有効に使用できる。

【0049】そのような本発明が適用されるインクジェット記録方法に好適なインクジェット記録装置の1例について以下に説明する。その装置の主要部であるヘッドの構成例を、図1、図2および図3に示す。

【0050】ヘッド13は、インクを通す溝14を有す

るガラス、セラミックまたはプラスチック板等を、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図示したヘッドは1例であって、これに限定されるものではない）と接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1および17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20よりなっている。

【0051】インク21は吐出オリフィス（微細孔）22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

【0052】今、電極17-1および17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小滴24となり、記録シート25に向かって飛翔する。図3には、図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。このマルチヘッドは、マルチ溝26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同様な発熱ヘッド28を密着して製作されている。

【0053】なお、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での切断図である。

【0054】図4に、かかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の1例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドにより記録領域に隣接した位置に配設され、また、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。さらに63は、ブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61および吸収体63によって、インク吐出口面における水分、塵埃等の除去が行われる。

【0055】65は、吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域およびその隣接

した領域の移動が可能となる。

【0056】51は記録媒体を挿入するための給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって、記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ記録媒体が給紙され、記録が進行するに連れて、排紙ローラ53を介して排紙される。

【0057】上記構成において、記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は、記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。なお、キャップ62が記録ヘッド65の突出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。

【0058】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62およびブレード61は、上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

【0059】上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のための記録領域を移動する間にも所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0060】既に述べたように、本発明は、特に、表面光沢に優れる記録画像をインクジェット記録方式を用いて形成するにあたり、記録の高速化、高密度化、カラー化に伴って発生するベタ部の濃淡ムラ、境界にじみの問題を解決することを主目的としている。従って、低速あるいは低密度の記録においては、このような問題はさほど顕著ではない。本発明が効果的であるインクジェット

記録方法は、少なくとも3KHz以上の駆動周波数で各色インクの小滴を記録ヘッドのオリフィスから吐出させて記録を行うカラーインクジェット記録方法であり、少なくとも各色のインクを吐出するオリフィスを1色当たり2以上有し、同時に同色のインク滴を2滴以上吐出可能なインクジェット記録装置を用いた記録方法であって、さらに、各色のインク単色の最大記録密度が6nl/mm²以上であるインクジェット記録方法である。

【0061】なお、本発明で言う最大記録密度とは、その記録システムを用いた場合の単位面積当たりに付着させ得る単色インク滴の最大のドット数に、吐出されるインク滴の体積を掛けたものである。

【0062】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、文中、部または%とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

【0063】(媒体1および2の調製)原料パルプとしてLBKP 90部、NBKP 10部を混合し、叩解した後、カオリン(土屋カオリン製)10部、アルケニル無水コハク酸0.1部、カチオン化でんぶん0.2部を配合して、常法により坪量72g/m²、ステキヒトサイズ度10秒の記録原紙を抄造した。次に、下記組成の被覆層(1)形成用塗工液をワイヤーバーを用いて、原紙上に乾燥塗工量で10g/m²となるように塗布した後、100℃にて5分間乾燥し、被覆層(1)を形成した後、下記組成の被覆層(2)形成用塗工液をワイヤーバーを用いて、乾燥塗工量で5g/m²の割合で塗布し、被膜が湿潤状態にあるうちに120℃に加熱したステンレスロールに圧着して乾燥し、記録媒体(媒体1および媒体2)を調製した。

被覆層(1)形成用塗工液組成

媒体1

・シリカ(ミズカシルP-78D;水沢化学製)	100部
・ポリビニルアルコール(PVA-117;クラレ製)	15部
・カチオン性物質	
ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド(BTBAC;三洋化成製)	3部
・高分子物質	
アクリルアミド(サンフロックN-500P;三洋化成製)	10部
・水	872部

媒体2

・アルミナ(AKP-G030;住友化学製)	50部
・塩基性炭酸マグネシウム(徳山曹達製)	50部
・ポリビニルアルコール(PVA-117;クラレ製)	15部
・カチオン性物質	
塩化ベンザルコニウム(G-50;三洋化成製)	4部
・高分子物質	
モノアリルアミン/ジメチルアミン塩酸塩の共重合体(PAA-D11-HC1;日東紡製)	6部
・水	975部

13

14

被覆層(2)形成用塗工液組成

媒体1

・スチレンブタジエンラテックス(住友ノーガタック製)	50部
・アイオノマー樹脂(ケミパールSA-100;三井石油化学製)	7部
・コロイダルシリカ(スノーテックス;日産化学製)	50部
・ステアリン酸カルシウム	3部
・水	490部

媒体2

・エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂 (フローバックQ16079N;製鉄化学製)	75部
・コロイダルシリカ(スノーテックス;日産化学製)	50部
・ステアリン酸カルシウム	5部
・水	470部

(媒体3の調製)媒体1の場合と同様の方法で原紙を抄造した後、下記の成分を混合溶解して調製した溶液を、乾燥塗布量1.0g/m²となるように含浸せしめ、余分な水分を切って120℃のオープンで1分間乾燥させた。この紙に、さらに、媒体1と同様に、下記組成の被*

*覆層(1)を形成後、被覆層(2)形成用塗工液を塗布し、被膜が湿潤状態にあるうちに120℃に加熱したステンレスロールに圧着して乾燥し、記録媒体(媒体3)を調製した。

溶液組成

・カチオン性物質 塩化ベンザルコニウム(G-50;三洋化成製)	2部
・高分子物質 ポリアリルアミン塩酸塩(PAA-HCl-3L;日東紡製)	8部
・水	90部

被覆層(1)形成用塗工液の組成

・アルミナ(AKP-G030;住友化学製)	100部
・ポリビニルアルコール(PVA-117;クラレ製)	15部
・カチオン性物質 塩化ベンザルコニウム(G-50;三洋化成製)	4部
・高分子物質 ポリアリルアミン塩酸塩(PAA-HCl-3L;日東紡製)	10部
・水	975部

被覆層(2)形成塗工液組成

・スチレン-ブタジエンゴム(JSR6619;日本合成ゴム製)	65部
・コロイダルシリカ(スノーテックス;日産化学製)	50部
・ステアリン酸鉛	3部
・水	482部

(媒体4の調製)下記の被覆層(1)形成用塗工液、被覆層(2)形成用塗工液を用いた以外は、媒体1と同様に媒体4の調製を行った。

被覆層(1)形成用塗工液組成

・アルミナ(AKP-G030;住友化学製)	100部
・ポリビニルアルコール(PVA-117;クラレ製)	15部
・カチオン性物質 塩化ベンザルコニウム(G-50;三洋化成製)	12部
・高分子物質 ポリアミンスルホン(PAS-92;日東紡製)	4部
・水	872部

被覆層(2)形成用塗工液組成

・スチレンブタジエンラテックス(住友ノーガタック製)	50部
・アイオノマー樹脂(ケミパールSA-100;三井石油化学製)	7部

15

- ・コロイダルシリカ（スノーテックス；日産化学製）
- ・ステアリン酸カルシウム
- ・水

（媒体5の調製）媒体1の被覆層（2）用塗工液のスチレンブタジエンラテックスを低密度ポリエチレン樹脂（ケミパールM-200；三井石油化学製）に代えて、媒体1と同様の方法で、下塗り層を形成後、上塗り層形成用塗料を塗布し、60℃にて20分間、従来公知の方法で乾燥した後に、80℃に加熱したスーパーカレンダー*

塗工液組成

- ・微粉シリカ（ミズカシルP-78D；水沢化学製）
- ・ポリビニルアルコール（PVA117；クラレ製）
- ・低密度ポリエチレン樹脂（ケミパールM-200；三井石油化学製）
- ・ポリアリルアミン（PAA-10C；日東紡績製）
- ・塩化ベンザルコニウム（G-50；三洋化成製）
- ・水

（媒体7および8の調製）下記の組成の塗工液を、原紙上にアプリケーターにて乾燥固形分にて10g/m²となるように塗布し、次いで、10%ギ酸カルシウム水溶液※

塗工液組成

媒体7

- ・微粉シリカ（ミズカシルP-78D；水沢化学製）
- ・ポリビニルアルコール（PVA117；クラレ製）
- ・スチレンブタジエンラテックス（住友ノーガタック製）
- ・ポリアリルアミン（PAA-10C；日東紡績製）
- ・塩化ベンザルコニウム（G-50；三洋化成製）
- ・水

媒体8

媒体7の場合の微粉シリカを、微粉アルミナ（AKP-G030；住友化学製）に変更した組成。

（比較媒体の調製）以下の比較用媒体A～Fを調製した。

【0065】媒体A

媒体1の下塗り層のみを設けたもの。

塗工液組成

- ・ポリビニルアルコール（PVA-217；クラレ製）
- ・水

媒体C

カチオン性物質および高分子物質を除いた以外は、媒体2と同様の方法で媒体Cを調製した。

【0067】媒体D

カチオン性物質を除いた以外は、媒体2と同様の方法で媒体Dを調製した。

【0068】媒体E

高分子物質を除いた以外は、媒体2と同様の方法で媒体Eを調製した。

【0069】媒体F

被覆層（1）のカチオン性物質および高分子物質を除いた以外は、媒体3と同様の方法で媒体Fを調製した。

上記の本発明の記録媒体（媒体1～8）および比較用記

16

- 50部
- 3部
- 490部

*一にて処理して、記録媒体（媒体5）を調製した。

【0064】（媒体6の調製）下記の塗工液をワイヤーバーを用いて、原紙上に乾燥塗工量で10g/m²となるように塗布した後、60℃にて20分間、従来公知の方法で乾燥した後に、80℃に加熱したスーパーカレンダーにて処理し、記録媒体（媒体6）を調製した。

※液で処理し、塗膜が湿潤状態にある間に、100℃に加熱したステンレスロールに圧着し、乾燥して、表面に鏡面光沢を有する記録媒体（媒体7および8）を得た。

★【0066】媒体B

30 基材として、白色のポリエチレンテレフタレートフィルム（メリネックス；ICI製）を用い、下記組成の塗工液を、乾燥塗工量が10g/m²になるように基材上に塗布し、100℃の温度で、3分間乾燥して媒体Bを形成した。

★

40 録媒体（媒体A～F）に対して、下記組成のインクを用いて、熱エネルギーによりインクを発泡させてインクを吐出させるインクジェット記録装置によってカラー記録を行った。

【0070】インク組成

- ・染料
- ・グリセリン
- ・チオグリコール
- ・尿素
- ・水

染料

Y : C. I. ダイレクトイエロー#86

50 M : C. I. アシッドレッド#23

C : C. I. ダイレクトブルー#199

Bk : C. I. フードブラック#2

得られたカラープリントサンプルについて以下の項目について評価を行った。

評価項目

(1) 画像濃度

上記の記録装置を用いてベタ印字した印字物のブラック(Bk)の画像濃度を、マクベス濃度計RD-918を用いて評価した。

【0071】(2) 表面光沢度

JIS-Z-8741に基づいた媒体の白地部の75度および20度の鏡面光沢度を、デジタル変角光沢計UGV-5D(スガ試験機製)を用いて測定した。

【0072】(3) 耐水性

上記の記録装置を用いて印字した文字の上にスポイトで水を1滴たらして自然乾燥させ、目視にて評価した。画*

評価結果

媒体	画像濃度	光沢度(%)		耐水性	ベタ均一性	総合評価
		75度	20度			
1	1.45	76	26	○	○	○
2	1.48	78	29	○	○	○
3	1.47	79	30	◎	○	○
4	1.43	77	28	△	○	△
5	1.42	50	13	○	○	○
6	1.41	46	12	○	○	○
7	1.46	71	24	○	○	○
8	1.48	72	24	○	○	○
A	1.51	2	1	○	○	×
B	1.53	80	30	×	×	×
C	1.39	75	28	×	×	×
D	1.38	79	30	△	×	×
E	1.49	75	28	×	○	×
F	1.41	78	29	×	×	×

この表に示した結果から明らかな通り、本発明の記録媒体(媒体1~8)は全て、画像濃度、光沢度、耐水性およびベタ均一性を総合した総合評価において優れており、従来の記録媒体(比較用記録媒体:媒体A~F)に比べて、優れていることがわかる。

【0076】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、光学濃度が高く、高品位・高精細な画像の形成が可能であるばかりでなく、耐水性に優れた記録画像の形成が可能であり、さらに、ベタ部の不均一といった問題を発生しないピクトリアルで高品位な画像を形成するのに適した、銀塩写真に匹敵するだけの表面に高光沢を有する記録画像の形成が可能となる。

*像の流れを生じないが、文字太りを生じるものを○とし、特に、画像の流れを生じず、かつ文字の太りも発生しないものを◎とした。また、画像が流れてはいるが、文字の読み取れるものを△、文字の読み取れないものを×とした。

【0073】(4) ベタ均一性

上記の記録装置を用いてベタ印字した印字物の2つの単色インクの混合色であるレッド、グリーン、ブルーそれぞれのベタ印字部において、濃淡ムラが認められないものを○、印字物と眼とを25cm離れた距離からの目視でも確認できるものを×、その中間のものを△とした。

【0074】以上の評価の結果をまとめて、表1に示した。

【0075】

【表1】

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図2】図1のヘッド部のA-B断面図である。

【図3】図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

【図4】インクジェット記録装置の1例を示す斜視図である。

【符号の説明】

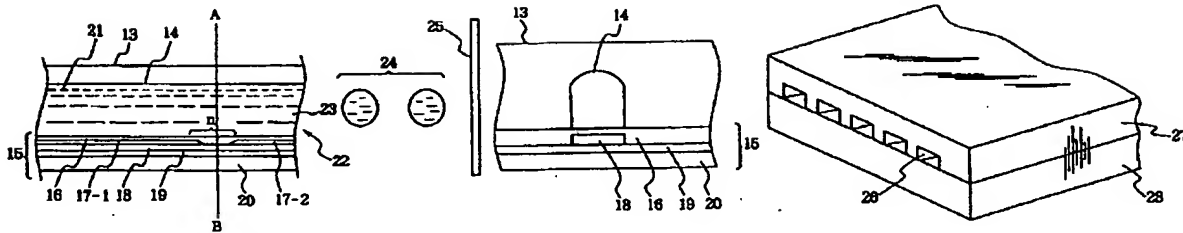
- 13 ヘッド
- 14 溝
- 15 発熱ヘッド
- 16 保護膜

17-1、17-2	19 電極	28	発熱ヘッド
18	発熱抵抗体層	51	給紙部
19	蓄熱層	52	紙送りローラ
20	基板	53	排紙ローラ
21	インク	61	ワイピング部材
22	オリフィス	62	キャップ
23	メニスカス	63	インク吸収体
24	記録小滴	64	吐出回復部
25	記録シート	65	記録ヘッド
26	マルチ溝	10 66	キャリッジ
27	ガラス板	67	ガイド軸

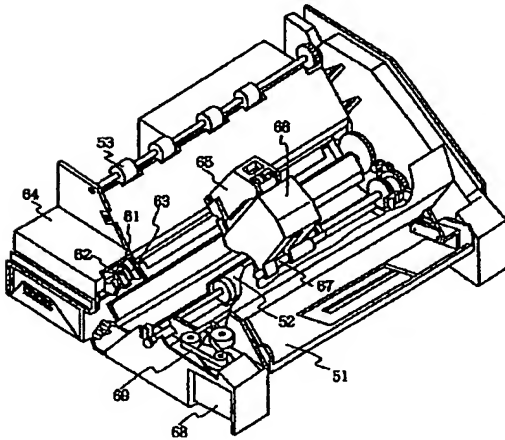
【図1】

【図2】

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 J 2/21			B 4 1 J 3/04	1 0 1 A
2/01				1 0 1 Y
// D 2 1 H 19/36			D 2 1 H 1/22	A